

10/520915

07. 5. 2004

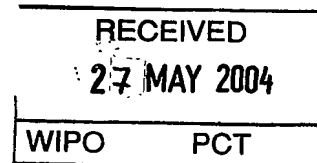
日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 5月 9日  
Date of Application:

出願番号 特願2003-131231  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2003-131231]



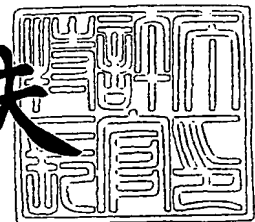
出願人 ソニー株式会社  
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月 8日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2004-3028978

【書類名】 特許願

【整理番号】 0290854903

【提出日】 平成15年 5月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/02

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 水谷 聡

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 井上 弘

【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 西野 敬智

【発明者】

【住所又は居所】 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下 1 番地の 1 ソニー  
福島株式会社内

【氏名】 谷崎 博章

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100110434

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐藤 勝

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 076186

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0011610

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 負極活物質、その製造方法及び非水電解質二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 11 族から 15 族までの元素のうち Li と反応可能な少なくとも 1 種を含有する金属元素 M と、炭素とを含み、比表面積が  $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$  以上、 $70 \text{ m}^2/\text{g}$  以下であり、X 線回折分析において Li と反応し得る反応相に対応するピークの半値幅が  $0.5^\circ$  以上である合金系材料を含有することを特徴とする負極活物質。

【請求項 2】 金属元素 M として、11 族から 15 族までの元素のうち Li と反応可能な元素である Sn を含有するとともに、Ni, Cu, Fe, Co, Mn, Zn, In, Ag の中から選ばれる少なくとも 1 種を含有することを特徴とする請求項 1 記載の負極活物質。

【請求項 3】 上記合金系材料は、炭素の含有量が 2 重量%以上 40 重量%以下であることを特徴とする請求項 1 記載の負極活物質。

【請求項 4】 上記合金系材料は、メジアン径が  $20 \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする請求項 1 記載の負極活物質。

【請求項 5】 11 族から 15 族までの元素のうち Li と反応可能な少なくとも 1 種を含有する金属元素 M と、炭素とをメカニカルアロイング法により合金化することを特徴とする負極活物質の製造方法。

【請求項 6】 炭素以外の元素の少なくとも一部を予め合金化しておき、これに炭素を加えてメカニカルアロイング法により合金化することを特徴とする請求項 5 記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 7】 上記炭素として、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素、グラファイト、熱分解炭素類、コークス、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、活性炭、カーボンブラックから選ばれる少なくとも 1 種を 80 重量%含む炭素材料を用いることを特徴とする請求項 5 記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 8】 上記炭素として、繊維状、球状、粒状、リン片状から選ばれる少なくとも 1 種を含む炭素材料を用いることを特徴とする請求項 5 記載の負極活物質の製造方法。

【請求項 9】 負極活物質を含有する負極と、正極活物質を含有する正極と、非水電解質とを備えてなり、

上記負極活物質は、11族から15族までの元素のうちLiと反応可能な少なくとも1種を含有する金属元素Mと、炭素とを含み、比表面積が $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、X線回折分析においてLiと反応し得る反応相に対応するピークの半値幅が $0.5^\circ$ 以上である合金系材料を含有することを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 10】 金属元素Mとして、11族から15族までの元素のうちLiと反応可能な元素であるSnを含有するとともに、Ni, Cu, Fe, Co, Mn, Zn, In, Agの中から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項9記載の非水電解質二次電池。

【請求項 11】 上記合金系材料は、炭素の含有量が2重量%以上40重量%以下であることを特徴とする請求項9記載の非水電解質二次電池。

【請求項 12】 上記合金系材料は、メジアン径が $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項9記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウムと電気化学反応可能な合金系材料（金属間化合物を含む）からなる負極活物質に関するものであり、特に、そのサイクル特性の改良に関する。さらには、その製造方法、それを用いた非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、カメラ一体型VTR、携帯電話、ノートパソコン等のポータブル電子機器が多く登場し、その小型軽量化が図られている。これらの電子機器のポータブル電源として用いられている電池、特に二次電池は、キーデバイスとしてエネルギー密度の向上を図る研究開発が活発に進められている。中でも、非水電解質二次電池（いわゆるリチウムイオン二次電池）は、従来の水系電解液二次電池である鉛電池、ニッケルカドミウム電池と比較して大きなエネルギー密度が得られる

ため、その改良に関する検討が各方面で行われている。

#### 【0003】

リチウムイオン二次電池に使用される負極材料としては、比較的高容量を示し良好なサイクル特性を有する難黒鉛化性炭素や黒鉛等の炭素系負極材料が広く用いられている。ただし、近年の高容量化の要求を考えると、炭素質負極材料の更なる高容量化が課題となっている。

#### 【0004】

このような背景から、炭素化原料と作成条件を選ぶことにより炭素質材料負極で高容量を達成する技術が開発されている（例えば、特許文献1等を参照）。しかしながら、かかる炭素質材料負極を用いた場合には、負極放電電位が対リチウム0.8V～1.0Vであり、電池を構成した時の電池放電電圧が低くなることから、電池エネルギー密度の点では大きな向上が見込めない。さらには、充放電曲線形状にヒステリシスが大きく、各充放電サイクルでのエネルギー効率が低いという欠点もある。

#### 【0005】

一方で、炭素系材料を上回る高容量負極として、ある種の金属がリチウムと電気化学的に合金化し、これが可逆的に生成・分解することを応用した合金材料に関する研究も進められている。例えば、Li-Al合金を用いた高容量負極が開発され、さらには、Si合金からなる高容量負極が開発されている。

#### 【0006】

しかしながら、Li-Al合金やLi-Si合金は、充放電に伴って膨張収縮し、充放電サイクルを繰り返すたびに負極が微粉化するため、サイクル特性が極めて悪いという大きな問題がある。

#### 【0007】

そこで、サイクル特性を改善する手法として、合金系材料の表面を導電性の高い材料で被覆することが検討されている（例えば、特許文献4を参照）。これら特許文献に記載される技術では、導電性材料を溶解した有機溶媒中に浸漬したり、あるいはハイブリタイゼーション等のメカノケミカル反応を用いた手法により導電性材料を合金表面に被覆することで、サイクル特性の改善を図ることが試み

られている。

【0008】

【特許文献1】

特開平 11-40159号公報

【特許文献2】

特開 2000-21404号公報

【特許文献3】

特開 2000-173592号公報

【特許文献4】

特開 2001-68096号公報

【特許文献5】

特許第 2948206号公報

【特許文献6】

特許第 3179434号公報

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、これらの手法を用いた場合においても、サイクル特性改善の効果は十分とは言えず、合金材料における高容量負極の特長を十分に活かしてきていないのが実状である。

【0010】

本発明は、かかる従来の実情に鑑みて提案されたものであり、高い放電容量を有し、しかも充放電サイクル時の容量維持率に優れた負極活物質を提供することを目的とし、さらにはその製造方法を提供することを目的とする。また、本発明は、例えば負極に黒鉛材料を用いた非水電解質二次電池に比べ、高容量でサイクル特性に優れた非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上述の目的を達成するために、長期に亘り鋭意研究を重ねてきた。その結果、高容量負極として機能する合金系材料においては、その比表面積

が適正であること、及びLiと電気化学的に反応する反応相の結晶性が低いことが重要であるとの結論を得るに至った。また、この結晶性の指標として、X線回折分析におけるピークの半値幅が最適であることを見出すに至った。

#### 【0012】

本発明は、これらの知見に基づいて完成されたものである。すなわち、本発明の負極活物質は、11族から15族までの元素のうちLiと反応可能な少なくとも1種を含有する金属元素Mと、炭素とを含み、比表面積が $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、X線回折分析においてLiと反応し得る反応相に対応するピークの半値幅が $0.5^\circ$ 以上である合金系材料を含有することを特徴とする。

#### 【0013】

上述した負極活物質においては、原子半径が小さい炭素により低結晶化が実現されるが、特に、Liと反応し得る反応相がX線回折分析において対応するピークの半値幅が $0.5^\circ$ 以上となるような低結晶、あるいは非晶質である場合に、リチウムの出入りがスムーズになり、電解液等との反応性も抑制される。

#### 【0014】

反応相を低結晶、あるいは非晶質とするためには、炭素の添加とともに、合金化の手法も重要であり、本発明者らが種々試みたところ、メカニカルアロイング法が有効であるとの知見を得た。本発明の製造方法は、これを規定するもので、11族から15族までの元素のうちLiと反応可能な少なくとも1種を含有する金属元素Mと、炭素とをメカニカルアロイング法により合金化することを特徴とする。

#### 【0015】

本発明の負極活物質は、非水電解質二次電池（いわゆるリチウムイオン電池）の負極活物質として有用である。本発明の非水電解質二次電池は、このような観点から案出されたものであり、負極活物質を含有する負極と、正極活物質を含有する正極と、非水電解質とを備えてなり、上記負極活物質は、11族から15族までの元素のうちLiと反応可能な少なくとも1種を含有する金属元素Mと、炭素とを含み、比表面積が $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、X線回



折分析においてLiと反応し得る反応相に対応するピークの半値幅が $0.5^{\circ}$ 以上である合金系材料を含有することを特徴とする。

#### 【0016】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を適用した負極活物質及び製造方法、さらには非水電解質二次電池について、詳細に説明する。

#### 【0017】

本発明の負極活物質は、金属元素Mと炭素とからなる合金系材料を含有するものであり、第1に、比表面積が $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であること、第2に、X線回折分析においてLiと反応し得る反応相に対応するピークの半値幅が $0.5^{\circ}$ 以上であることが重要である。

#### 【0018】

ここで、金属元素Mとしては、11族から15族までの元素のうちLiと反応し得る金属を含む。本発明における合金系材料の特徴は、前記炭素を含有し、低結晶、若しくは非晶質な構造を有することである。これによりリチウムの出入りをスムーズにし、充放電の効率とサイクル寿命の向上を果たしているものと考えられる。

#### 【0019】

この炭素の割合は、2重量%以上、40重量%以下であることが望ましい。Li不活性な炭素の割合が前記範囲を越えて多すぎると、従来材料を上回る容量が得られなくなる虞れがある。逆に、炭素の割合が少なすぎると、十分に微細な結晶組織が得られない。炭素の割合としては、さらに望ましくは5重量%以上、25重量%以下である。

#### 【0020】

金属元素Mについては、11族から15族までの元素のうちLiと反応する金属元素を含んでいれば良いが、Liと反応する金属元素としては、具体的にはSi、及びSnが望ましい。また、金属元素MがSn、Siのみでは十分なサイクル特性が得られないことから、さらにNi、Cu、Fe、Co、Mn、Zn、In、Agの中から選ばれる少なくとも1種を金属元素Mとして含み、これらとS

n (あるいは Si) とを含む混合物、若しくは化合物とすることが望ましい。また、低結晶化の目的から、上記の元素以外の元素で 11 族から 15 族に属する元素を 1 種以上含むものであってもよい。

#### 【0021】

このような金属元素 M の具体例としては、例えば 40 Co-60 Sn、40 Co-58 Sn-2 Ge、45 Cu-55 Sn、42 Zn-58 Sn (数値は、いずれも各元素の割合を重量比で表す。) 等を挙げることができる。

#### 【0022】

本発明の負極活物質としては、前述のような組成を有する合金系材料の粉体、あるいは微粒子を使用する。その比表面積の測定は M o u n t e c h 社製 H m m o d e l - 1 2 0 8 を用いて B E T 法により行う。このときの比表面積が、前述の通り  $1.0 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上、 $70 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下とする。比表面積が  $1.0 \text{ m}^2 / \text{g}$  未満であると、電解液等との接触が不十分なものとなって、高容量を確保することが難しい。逆に、比表面積が  $70 \text{ m}^2 / \text{g}$  を越えると、容量維持率の低下が見られ、サイクル特性が劣化する。

#### 【0023】

一方、本発明の負極活物質である合金系材料は、Li と反応し得る反応相を含んでいるが、この反応相の結晶性が高すぎると容量維持率が低下する。本発明では、この反応相の結晶性の指標として、R i g a k u 社製 R A D - I I C を用い、挿引速度を  $1^\circ / \text{min}$  としたときの  $\text{CuK}\alpha$  線の  $2\theta$  の値を X 線回折分析を基準とする。この測定において X 線回折分析において Li と反応し得る反応相に対応するピークを用いており、その半値幅を  $0.5^\circ$  以上とする。半値幅が  $0.5^\circ$  以上であるようなブロードなピークとなる低結晶、あるいは明瞭なピークが見出せないような非晶質の時に容量維持率を確保することができ、サイクル特性が向上する。逆に、前記半値幅が  $0.5^\circ$  未満であるような十分に微細な結晶組織が得られない場合には、容量維持率が低下し、サイクル特性が不十分なものとなる。より好ましくは、前記半値幅が  $1^\circ$  以上、さらに好ましくは半値幅  $5^\circ$  以上である。

#### 【0024】

X線回折分析におけるLiと反応し得る反応相に対応するピークは、Liとの電気化学的反応の前後のX線回折チャートを比較することにより容易に特定することができる。Liとの電気化学的反応の後に変化したピークがLiと反応し得る反応相に対応するピークである。通常、反応相のピークは、 $2\theta = 30^\circ \sim 60^\circ$ の間に見られる。

#### 【0025】

この負極活物質は、前記条件を満たしていれば結晶性の金属間化合物であっても良いが、低結晶性の化合物であることが好ましく、非晶質の化合物であることがより好ましい。ここでいう低結晶、あるいは非晶質は、前述のLiと反応し得る反応相の場合には対応するピークの半値幅を指標として判定することができるが、負極活物質自体の結晶性については、結晶組織を透過型電子顕微鏡により直接観察することによって判定することができる。

#### 【0026】

上述の負極活物質は、粉体あるいは微粒子として用いられるが、その粒度分布については、細かいものの方が良好な特性が得られる。粒度分布は、望ましくはメジアン系が $20\mu\text{m}$ 以下であるが、さらに望ましくは $100\text{nm}$ 以上、 $5\mu\text{m}$ 以下である。

#### 【0027】

上述の負極活物質の製造方法としては、各種溶融法を用いてもよいが、得られる合金系材料の結晶性等を考慮すると、メカニカルアロイング法により作製することが望ましい。製造装置としては、この原理を用いた装置であれば、如何なるものを用いてもよい。具体的には、遊星ボールミル装置やアトライター（商品名）等を使用することができる。

#### 【0028】

また、合金化する際には、単体の元素を混合してメカニカルアロイングを行ってもよいが、例えば含有元素の一部、若しくは全てが合金化しているものを用い、これに対してメカニカルアロイングを行った方がより優れた特性のものを得ることができる。最も好ましくは、炭素以外の元素の少なくとも一部を予め合金化しておき、これに炭素を加えてメカニカルアロイング法により合金化することで

ある。なお、原料である合金の形態は、粉体であっても塊状であってもよく、これらは混合原料を電気炉、高周波誘導炉、アーク溶解炉等で溶解し、その後凝固させることで得ることができる。粉体として得るためには、ガスアトマイズ、水アトマイズ等の各種アトマイズ法や各種ロール法で得られたものを粉碎して用いてもよい。また、炭素としては難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素、グラファイト、熱分解炭素類、コークス、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、活性炭、カーボンブラック類など炭素を80重量%以上含有しているものであればいずれの材料を用いてもよい。炭素の形状としては繊維状、球状、粒状、リン片状のいずれであってもよい。

#### 【0029】

上述の負極活物質は、非水電解質二次電池の負極に用いることができる。非水電解質二次電池は、負極活物質を含有する負極と、正極活物質を含有する正極と、非水電解質とを備えるが、この負極活物質として本発明の負極活物質（合金系材料）を用いる。このとき、負極には、上記の合金系材料の他、熱分解炭素類、コークス、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、活性炭、カーボンブラック類等の炭素質材料を負極活物質として併用してもよい。この場合の炭素質材料は、リチウムと電気化学的に反応する負極材料あるいは導電助剤としての機能も考えられるが、所定の電池特性を得るために、2種以上の如何なる組み合わせにおいても使用可能である。本発明における負極活物質（合金系材料）に対して炭素質材料の混合量は1～95wt%が好ましい。また、その形状としては、繊維状、球状、粒状、リン辺状の少なくとも一種以上を用いることができる。また、負極は、充放電に寄与しない材料を含んでいても良い。このような材料から負極を形成する場合には、公知の結着剤等を用いることが可能である。

#### 【0030】

非水電解質としては、非水溶媒にリチウム塩を溶解させた非水電解液、リチウム塩を含有させた固体電解質、有機高分子に非水溶媒とリチウム塩を含浸させたゲル状電解質のいずれも用いることができる。

#### 【0031】

非水電解液は、有機溶媒とリチウム塩とを適宜組み合わせて用いることが可能

である。有機溶媒は、いわゆるリチウム二次電池に用いられるものであればいずれも使用可能であるが、例示するならば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、アニソール、酢酸エステル、酪酸エステル、プロピオン酸エステル等を挙げることができる。

#### 【0032】

固体電解質としては、リチウムイオン導電性を有する材料であれば無機固体電解質、高分子固体電解質のいずれも用いることができる。無機固体電解質としては、窒化リチウム、よう化リチウム等が挙げられる。高分子固体電解質は、電解質塩とそれを溶解する高分子化合物からなり、高分子化合物としては、ポリエチレンオキサイドやその架橋体等のエーテル系高分子、ポリ（メタクリレート）エステル系、アクリレート系等を単独あるいは分子中に共重合、または混合して用いることができる。

#### 【0033】

ゲル状電解質のマトリックス高分子としては、上記非水電解液を吸収してゲル化するものであれば種々の高分子が利用できる。例えば、ポリビニリデンフルオロライドやポリ（ビニリデンフルオロライド-co-ヘキサフルオロプロピレン）等のフッ素系高分子、ポリエチレンオキサイドやその架橋体等のエーテル系高分子、ポリアクリロニトリル等を使用できる。特に、酸化還元安定性の観点から、フッ素系高分子を用いることが望ましい。ゲル状電解質では、上記マトリックス高分子に電解質塩を含有させることによりイオン導電性を付与する。

#### 【0034】

上記各電解質に用いられるリチウム塩は、リチウム二次電池に用いられるものであればいずれも使用可能である。例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ 等である。

## 【0035】

正極は、目的とする電池の種類に応じて、金属酸化物、金属硫化物、また特定のポリマー等を正極活物質とし、これを公知の導電剤及び結着剤と混合した合剤を集電体上に塗着することにより作製することができる。正極活物質としては、 $\text{Li}_x\text{MO}_2$ （式中、Mは一種以上の遷移金属を表し、 $x$ は電池の充放電状態によって異なり、通常  $0.05 \leq x \leq 1.10$  である。）を主体とするリチウム複合酸化物等を使用することができる。このリチウム複合酸化物を構成する遷移金属Mとしては、Co、Ni、Mn等が好ましい。このようなリチウム複合酸化物の具体例としては、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ （式中、 $x$ 、 $y$ 、は電池の充放電状態によって異なり、通常  $0 < x < 1$ 、 $0.7 < y < 1.02$  である。）、スピネル型構造を有するリチウムマンガン複合酸化物等を挙げることができる。これらリチウム複合酸化物は、高電圧を得ることが可能であることから、エネルギー密度的に優れた正極活物質となる。また、リチウムを含有しない $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{NbSe}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 等の金属硫化物あるいは酸化物を用いることも可能である。さらに、正極活物質として、これらの中から複数種を混合して使用してもよい。

## 【0036】

なお、電池系内に存在するリチウムは、必ずしも全て正極あるいは負極から供給される必要はなく、電極あるいは電池の製造過程で、電気化学的に正極あるいは負極にドーピングされても良い。

## 【0037】

本発明により作製される電池は、形状について特に限定されることはなく、例えば、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等、任意の形状の電池とすることができる。また、その大きさも任意であり、例えば電気自動車用大型電池等にも適用することが可能である。

## 【0038】

## 【実施例】

以下、本発明の具体的な実施例について、実験結果に基づいて説明する。

## 【0039】

## 炭素の添加効果の確認実験

### 実施例 1

粉末状の各原材料を乾式混合した後、直径 9 mm の鋼玉約 18 kg を三井鉱山株式会社製乾式アトライター MA 1 D (図 1) の反応容器中にセットした。図 1 に示すメカニカルアロイ装置は、粉碎タンク 10 内に原料を投入し、アジテーターアーム 11 を回転させることで粉碎タンク 10 内に入れてある多数の粉碎球 12 を攪拌し、原料をメカニカルアロイによって合金化するものである。

#### 【0040】

原料である金属元素 M ( $=\text{Co}, \text{Sn}$ ) と炭素 ( $=\text{C}$ ) の混合比  $M : C = 98 : 2$  (重量比) とし、全体の投入粉末量を 1 Kg とした。秤量した粉末を反応容器中にセットした後、反応容器中をアルゴン雰囲気に変換し、アジテーターアーム 11 の回転速度を毎分 200 回転にセットした。運転時間は 10 分運転、10 分休止を繰り返して、運転時間の合計が 8 時間になるようにした。メカニカルアロイング反応終了後、反応容器を室温まで冷却して合成された粉末を取り出し、200 メッシュのふるいを通して粗粉を取り除き、負極活物質 (合金系材料) を得た。金属元素 M としては、予め合金化されたものを用いた。

#### 【0041】

次に試験用電極の作製を次のように行った。上述の負極活物質 46 重量% と黒鉛 46 重量% を混合して活物質とし、これに導電剤 2 重量%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン 6 重量% を混合し、 $n$ -メチルピロリドン を溶媒としてスラリー状にした。銅箔集電体上にこれを塗布、乾燥して直径 15.2 mm のペレットに打ち抜いた。

#### 【0042】

得られた試験用電極の対極として金属リチウムを直径 15.5 mm に打ち抜いたものを用い、セパレータを挟んでコイン型電池とした。電解液は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネートの混合溶媒に  $\text{LiPF}_6$  を電解質塩として溶解させたものを用いた。

#### 【0043】

作製したコイン型電池は、直径が約 20 mm、厚みが 1.6 mm である。図 2

に、作製したコイン型電池の構成を示す。このコイン型電池は、作製した試験極 1 を貼り付けた正極缶 2 と、対極 3 を貼り付けた負極缶 4 とをセパレータ 5 を介して重ね合わせ、ガスケット 6 を介して周囲をかしめることにより封止してなるものである。

#### 【0044】

なお、本発明の負極活物質は、本来負極に用いるものであるが、前記コイン型電池においては、金属リチウムを対極とし、本発明の負極活物質を試験極（正極）としてリチウムとの電気化学反応を行い、サイクル特性を評価した。

#### 【0045】

##### 実施例 2 ～ 21

金属元素 M において、Sn と組み合わせる金属元素の種類を変え、他は実施例 1 と同様にコイン型電池を作製した。

#### 【0046】

##### 比較例 1 ～ 7

実施例 1 ～ 7 と同様の金属元素 M を含み、炭素を含まない負極活物質を調製し、他は実施例 1 と同様にコイン型電池を作製した。

#### 【0047】

これらコイン型電池のサイクル特性を評価した。サイクル特性は、1 サイクル目の容量に対する 40 サイクル目の維持率をもって評価することとした。結果を表 1 に示す。

#### 【0048】



【表 1】

	半値幅 °	比表面積 m <sup>2</sup> /g	M (wt%)	炭素含有 量 (wt%)	メジ ア ン 径 μm	維持率 %
実施例 1	5	2.0	40Co60Sn	0.5	2	72
実施例 2	5	2.0	42Zn58Sn	20	2	88
実施例 3	5	2.0	32Fe68Sn	20	2	87
実施例 4	5	2.0	45Cu55Sn	20	2	89
実施例 5	5	2.0	32Ni68Sn	20	2	91
実施例 6	5	2.0	30Mn70Sn	20	2	88
実施例 7	5	2.0	42Ag58Sn	20	2	89
実施例 8	5	2.0	40Co58Sn2Ge	20	2	91
実施例 9	5	2.0	40Co58Sn2Bi	20	2	91
実施例 10	5	2.0	40Co58Sn2Sb	20	2	92
実施例 11	5	2.0	40Co58Sn2Zn	20	2	91
実施例 12	5	2.0	40Co58Sn2Fe	20	2	91
実施例 13	5	2.0	40Co58Sn2Cu	20	2	89
実施例 14	5	2.0	40Co58Sn2Ni	20	2	89
実施例 15	5	2.0	40Co58Sn2Cr	20	2	89
実施例 16	5	2.0	34Co60Sn6In	11	2	92
実施例 17	5	2.0	34Co60Sn6Ag	11	2	93
実施例 18	5	2.0	34Co60Sn6Zn	11	2	91
実施例 19	5	2.0	34Co60Sn6In	11	2	91
実施例 20	5	2.0	32Co58Sn5In5Zn	11	2	93
実施例 21	5	2.0	32Co58Sn5Ag5Zn	11	2	94
比較例 1	5	2.0	40Co60Sn	0	2	15
比較例 2	5	2.0	42Zn58Sn	0	2	20
比較例 3	5	2.0	32Fe68Sn	0	2	23
比較例 4	5	2.0	45Cu55Sn	0	2	25
比較例 5	5	2.0	32Ni68Sn	0	2	18
比較例 6	5	2.0	30Mn70Sn	0	2	20
比較例 7	5	2.0	42Ag58Sn	0	2	25

【0049】

いずれの組成においても、炭素を加えることで反応相の結晶性が低下し、X線回折分析においてLiと反応し得る反応相に対応するピークの半値幅が0.5°

以上となっている。また、比表面積も  $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$  以上である。その結果、容量維持率が高いレベルに維持されていることがわかる。炭素を含まない各比較例では容量維持率が低い。

#### 【0050】

##### 半値幅に関する検討

次に、X線回折分析においてLiと反応し得る反応相に対応するピークの反値幅に関する検討を行った。

#### 【0051】

##### 実施例22～実施例24

金属元素Mを先の実施例1と同様の組成とし、反応相に対応するピークの半値幅を種々変更し、実施例1と同様にコイン型電池を作製した。なお、実施例24については、十分に非晶質であるために半値幅の計測が不可能であった。

#### 【0052】

##### 比較例8

金属元素Mを先の実施例1と同様の組成とし、実施例1と同様に比較例8のコイン型電池を作製した。反応相に対応するピークの半値幅が  $0.3^\circ$  である。

#### 【0053】

これらコイン型電池のサイクル特性を評価した結果を表2に示す。半値幅が大きくなるにしたがって次第に容量維持率が向上している。また、半値幅が  $0.5^\circ$  より小さい比較例8では容量維持率が低いことがわかる。

#### 【0054】

【表 2】

	半値幅 °	比表面積 $\text{m}^2/\text{g}$	M (wt%)	炭素含有 量 (wt%)	メジ ア ン 径 $\mu\text{m}$	維持率 %
実施例 1	5	2.0	40Co60Sn	0.5	2	72
実施例 22	10	2.0	40Co60Sn	0.5	2	75
実施例 23	25	10	40Co60Sn	15	0.1	95
実施例 24	-	60	40Co60Sn	15	0.1	98
比較例 8	0.3	2.0	40Co60Sn	0.5	2	40

## 【0055】

比表面積に関する検討

次に、負極活物質である合金系材料の比表面積に関する検討を行った。

## 【0056】

## 実施例 25

金属元素Mを先の実施例 1 と同様の組成とし、比表面積  $70\text{ m}^2/\text{g}$  として実施例 1 と同様にコイン型電池を作製した。

## 【0057】

## 比較例 9、比較例 10

金属元素Mを先の実施例 1 と同様の組成とし、比表面積  $80\text{ m}^2/\text{g}$  として実施例 1 と同様にコイン型電池を作製したものを比較例 9 とした。また、金属元素Mを先の実施例 1 と同様の組成とし、比表面積  $0.5\text{ m}^2/\text{g}$  として実施例 1 と同様にコイン型電池を作製したものを比較例 10 とした。

## 【0058】

これらコイン型電池のサイクル特性を評価した結果を表 3 に示す。比表面積が  $70\text{ m}^2/\text{g}$  を越えた比較例 9 と、比表面積が  $1.0\text{ m}^2/\text{g}$  より小さい比較例 10 では、容量維持率の低下が見られた。

## 【0059】

【表 3】

	半値幅 °	比表面積 m <sup>2</sup> /g	M (wt%)	炭素含有 量 (wt%)	メジアン 径 μm	維持率 %
実施例 1	5	2.0	40Co60Sn	0.5	2	72
実施例 25	10	70	40Co60Sn	20	0.1	71
比較例 9	10	80	40Co60Sn	20	0.1	51
比較例 10	5	0.5	40Co60Sn	0.5	2	45

## 【0060】

## 金属元素Mと炭素の混合比に関する検討

次に、負極活物質である合金系材料に含まれる金属元素Mと炭素の混合比に関する検討を行った。

## 【0061】

## 実施例 26～実施例 29

金属元素Mを先の実施例 1 と同様の組成とし、金属元素Mと炭素の混合比を変え、実施例 1 と同様にコイン型電池を作製した。実施例 26 乃至実施例 29 はそれぞれ、炭素の混合比率が 2 重量%、5 重量%、25 重量%、40 重量%である。

## 【0062】

## 比較例 11、比較例 12

金属元素Mと炭素の混合比を変え、実施例 1 と同様にコイン型電池を作製した。比較例 11 は炭素が 0.5 重量%、比較例 12 は炭素が 50 重量%である。

## 【0063】

これらコイン型電池のサイクル特性を評価した結果を表 4 に示す。炭素の比率が 2 重量%未満である比較例 11 や、炭素の比率が 40 重量%を越える比較例 12 では、容量維持率の低下が見られた。

## 【0064】

【表 4】

	半値幅 °	比表面積 m <sup>2</sup> /g	M (wt%)	炭素含有 量 (wt%)	メジアン 径 μm	維持率 %
実施例 26	5	2.0	40Co60Sn	2	2	81
実施例 27	5	2.0	40Co60Sn	5	2	92
実施例 28	5	2.0	40Co60Sn	25	2	91
実施例 29	5	2.0	40Co60Sn	40	2	85
比較例 11	5	3.0	40Co60Sn	0.5	2	78
比較例 12	5	2.0	40Co60Sn	50	2	75

## 【0065】

メジアン径に関する検討

次に、負極活物質である合金系材料のメジアン径に関する検討を行った。

## 【0066】

## 実施例 30～実施例 33

金属元素Mを先の実施例 1 と同様の組成とし、メジアン径を種々変更し、実施例 1 と同様にコイン型電池を作製した。実施例 30 乃至実施例 33 はそれぞれ、メジアン径が 0.05 μm、0.1 μm、5 μm、20 μm である。

## 【0067】

## 比較例 13

金属元素Mを先の実施例 1 と同様の組成とし、メジアン径が 30 μm のものを比較例 13 として、実施例 1 と同様にコイン型電池を作製した。

## 【0068】

これらコイン型電池のサイクル特性を評価した結果を表 5 に示す。メジアン径が大きすぎたり小さすぎる場合には、容量維持率の低下が見られる。

## 【0069】

【表 5】

	半値幅 °	比表面積 m <sup>2</sup> /g	M (wt%)	炭素含有 量 (wt%)	メジ ア ン 径 μm	維持率 %
実施例 30	10	4.2	40Co60Sn	10	0.05	71
実施例 31	8	4.2	40Co60Sn	10	0.1	86
実施例 32	5	3.6	40Co60Sn	10	5	87
実施例 33	5	2.5	40Co60Sn	10	20	82
比較例 13	5	2.0	40Co60Sn	10	30	73

## 【0070】

合金化されていない金属元素Mによる作製

次に、負極活物質である合金系材料に含まれる金属元素Mとして、合金化されずに含まれる金属を単体で供給した場合に関する検討を行った。

## 【0071】

## 実施例 34、実施例 35

金属元素Mを合金化していない状態で炭素と混合し、合金系材料をアトマイズ法により作製し、実施例 1 と同様にコイン型電池を作製した。実施例 34 の金属元素Mは 32Fe-68Sn であり、実施例 35 の金属元素Mは 40Co-60Sn である。

## 【0072】

## 比較例 14、比較例 15

炭素を含まない負極活物質をアトマイズ法により作製し、他は実施例 34 と同様にコイン型電池を作製したものを比較例 14 とした。また、炭素を含まない負極活物質をアトマイズ法により作製し、他は実施例 35 と同様にコイン型電池を作製したものを比較例 15 とした。

## 【0073】

これらコイン型電池のサイクル特性を評価した結果を表 6 に示す。金属元素Mを合金化せずに、含まれる金属を単体で供給してアトマイズ法で電池を作製した

場合にも、炭素の添加による低結晶化が有効であることがわかった。

【0074】

【表 6】

	半値幅 °	比表面積 m <sup>2</sup> /g	M (wt%)	炭素含有 量 (wt%)	メジ ア ン 径 μm	維持率 %
実施例 34	5	2.0	32Fe68Sn	10	2	81
実施例 35	5	2.0	40Co60Sn	10	2	81
比較例 14	5	2.0	32Fe68Sn	0	2	21
比較例 15	5	2.0	40Co60Sn	0	2	18

【0075】

なお、以上の各実施例においては、本発明の効果をリチウム金属を対極とするコイン型セルを用いて確認したが、同様の効果は円筒型電池でも確認することができた。

【0076】

【発明の効果】

以上の説明からも明らかなように、本発明の負極活物質によれば、高い放電容量を維持しながら充放電サイクル時の容量維持率を向上させることが可能であり、これを負極に用いることで、従来の黒鉛材料等を用いた非水電解質二次電池よりも高容量でサイクル特性に優れた二次電池の作製が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例で用いたメカニカルアロイ装置の構造を一部破断して示す斜視図である。

【図 2】 実施例で作製したコイン型電池の構成を示す断面図である。

【符号の説明】

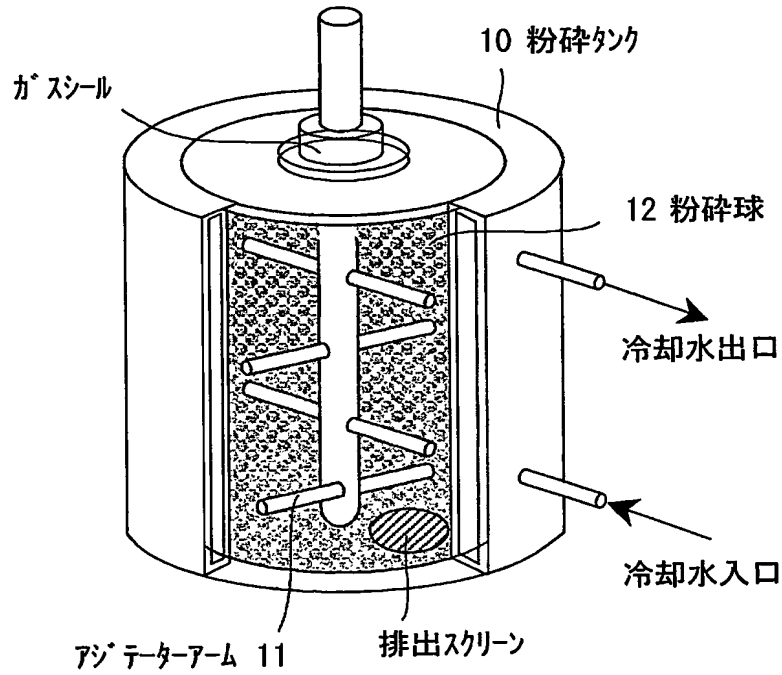
- 1 試験極
- 2 正極缶
- 3 対極
- 4 負極缶

- 5 セパレータ
- 6 ガスケット
- 1 0 粉砕タンク
- 1 1 アジテーターアーム
- 1 2 粉砕球

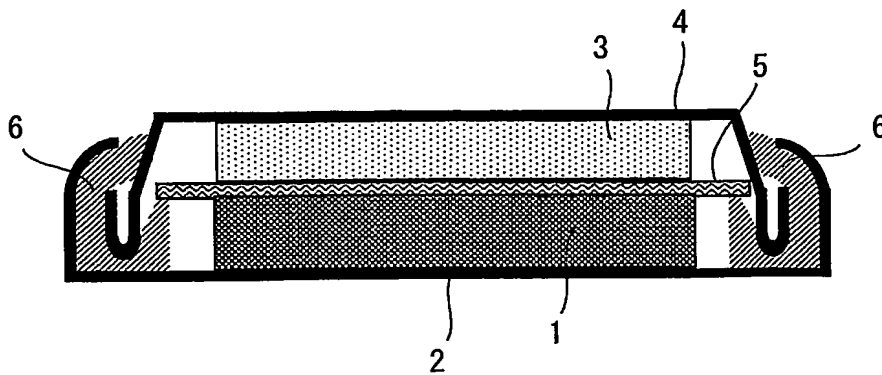


【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** 高い放電容量を有し、しかも充放電サイクル時の容量維持率に優れた負極活物質を提供する。

**【解決手段】** 金属元素Mと炭素とからなる合金系材料を含有するものであり、第1に、比表面積が $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $70\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であること、第2に、X線回折分析においてLiと反応し得る反応相に対応するピークの半値幅が $0.5^\circ$ 以上である。ここで、金属元素Mとしては、11族から15族までの元素のうちLiと反応し得る金属を含む。炭素を含有し、低結晶、若しくは非晶質な構造を有することにより、リチウムの出入りをスムーズにし、充放電の効率とサイクル寿命の向上を図る。

**【選択図】** 図2

類 2 0 0 3 - 1 3 1 2 3 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 1 8 5 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号

氏 名

ソニー株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**